



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 08 726 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 08 726.4
㉑ Anmeldetag: 4. 3. 97
㉒ Offenlegungstag: 10. 9. 98

⑤① Int. Cl.⁶
C 08 K 5/5313
C 08 K 5/5317
C 08 K 3/20
C 08 K 3/32
C 08 L 77/00
C 08 L 67/02
C 08 K 7/14
C 08 K 7/10
C 09 K 21/12
C 09 K 21/14
// C 08 K 11/00

DE 197 08 726 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Kleiner, Hans-Jerg, Dr., 61476 Kronberg, DE;
Budzinsky, Winfried, 65812 Bad Soden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Flammgeschützte Polymerformmassen
⑤⑦ Salzgemische aus Aluminiumphosphinaten, Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumphosphonaten und/oder Aluminiumphosphaten sind thermisch stabil und eignen sich als Flammhemmer für Polymerformmassen, insbesondere für Polyester und Polyamide. Die Verwendung dieser Salzgemische ist wirtschaftlicher und effektiver als die alleinige Verwendung von Aluminiumphosphinaten.

DE 197 08 726 A 1

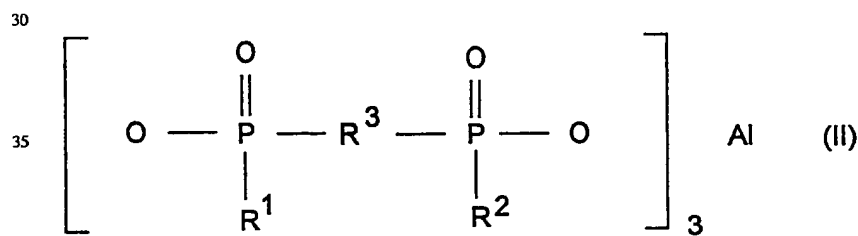
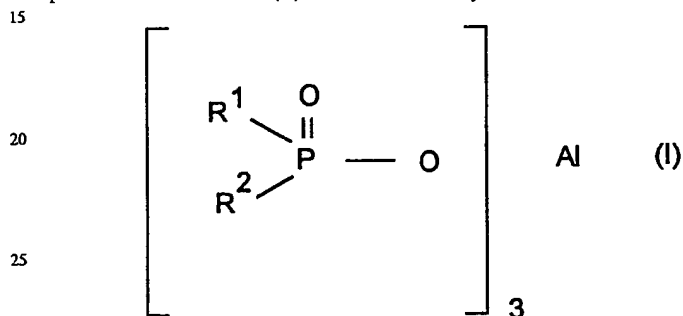
BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft flammgeschützte Polyester- und Polyamidformmassen, die Aluminiumphosphinate, Aluminiumhydroxide und/oder Aluminiumphosphonate und/oder Aluminiumphosphate enthalten.

- 5 Polymere werden häufig dadurch flammfest gemacht, daß man diesen phosphorhaltige oder halogenhaltige Verbindungen oder Gemische davon zusetzt. Einige Polymere werden bei hohen Temperaturen, z. B. bei 250°C oder höheren Temperaturen verarbeitet. Aus diesem Grunde eignen sich viele bekannte Flammhemmer nicht für solche Anwendungen, weil sie zu flüchtig oder nicht ausreichend hitzebeständig sind.

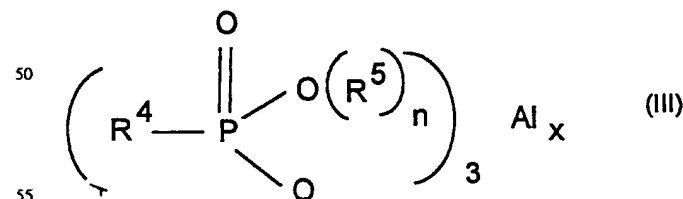
- Aluminiumsalze von Phosphinsäuren sind thermisch stabil und bereits als flammhemmende Zusätze für Polyester und Polyamide vorgeschlagen (EP-OS 0699 708 und DE Patentanmeldung Nr. 196 07 635.8). Die zur Herstellung benötigten Phosphinsäuren sind jedoch relativ teuer. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit besteht daher das Bedürfnis nach Polymerformmassen mit Phosphinsäuresalzen als Flammhemmer, die kostengünstiger produziert werden können.

Gegenstand der Erfindung ist eine Polymerformmasse, die ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere,



- 40 worin R¹ bzw. R² ein C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₃-Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl ist, wobei R¹ und R² auch zu einem Ring verbunden sein können, und R³ ein C₁-C₁₀-Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen oder Phenylen ist,

- 45 sowie Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumphosphat und/oder Aluminiumphosphonat der allgemeinen Formel (III) enthält,



worin R⁴ ein C₁-C₆-Alkyl ist, vorzugsweise C₁-C₃-Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl, R⁵ ein C₁-C₃-Alkyl, bevorzugt Methyl, n = 0 oder 1 und X = 1, wenn n = 1, bzw. X = 2, wenn n = 0.

- Als Polymermasse seien Polyester- und Polyamidformmassen, insbesondere Polyethylen- und Polybutylenterephthalat genannt. Als Aluminiumsalze von Phosphinsäuren (Aluminiumphosphinate) seien beispielsweise genannt: Aluminiumsalze aus Dimethylphosphinsäure, Ethylmethylphosphinsäure, Isopropylmethylphosphinsäure, Methan-1,2-di(methylphosphinsäure) und Benzol-1,4-(dimethylphosphinsäure), des 1-Hydroxy-3-methyl-2,5-dihydro-1H-phosphol-1-oxids und des 1-Hydroxy-2,5-dihydro-1H-phosphol-1-oxids. Als Aluminiumsalze von Phosphonsäuren (Aluminiumphosphonate) seien beispielsweise genannt: Aluminiumsalz des Methanphosphonsäuremonomethylesters, des Propanphosphonsäuremonomethylesters, der Methanphosphonsäure, der Ethanphosphonsäure und der Propanphosphonsäure.

Die Aluminiumphosphinate und -phosphonate können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Die entsprechenden Säuren werden dabei in wässriger Lösung mit Aluminiumhydroxid umgesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Salzgemische ist ebenfalls einfach, sie erfolgt durch intensives Mischen oder Mahlen. Es kann jedoch im Einzelfall vorteilhaft sein, spezielle Herstellmethoden zu verwenden. So wird z. B. ein Gemisch aus einem Aluminiumsalz der Ethyl-methylphosphinsäure und Aluminiumhydroxid im Gewichtsverhältnis von ca. 70 : 30 dadurch hergestellt, daß die Ethylmethylphosphinsäure mit Aluminiumhydroxid im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt wird. Weiterhin können Gemische der Aluminiumphosphinate mit Phosphonaten und Phosphorsäure hergestellt werden, indem die entsprechenden Säuren im gewünschten Molverhältnis gemischt und mit Aluminiumhydroxid im entsprechenden Molverhältnis umgesetzt werden. Beispielsweise kann man Ethylmethylphosphinsäure und Methanphosphonsäuremonomethylester im Gewichtsverhältnis 80 : 20 mit entsprechend stöchiometrischen Mengen Aluminiumhydroxid in Eisessig als Lösungsmittel entsprechend der Deutschen Patentanmeldung zu HOE 96/F 297 (noch keine Anmelde-Nr. erteilt) umsetzen.

Die Mengen der den Polymeren zuzusetzenden Salzgemische können innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%. Die optimale Menge des Salzgemisches hängt von der Natur des Polymeren und der Art des eingesetzten Salzgemisches ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden.

Das Verhältnis der Aluminiumphosphinate zu den anderen Komponenten des Salzgemisches kann ebenfalls innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man ca. 50 Gew.-% Aluminiumphosphinat, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Salzgemisch.

Die Salzgemische sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren nicht bei der Verarbeitung und beeinflussen den Herstellprozeß der Polymerformmasse nicht. Die Salzgemische sind unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für Polymere nicht flüchtig.

Die erfindungsgemäßen Salzgemische können je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Salzgemische z. B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden.

Die Salzgemische können in das Polymer eingearbeitet werden, indem beide vermischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z. B. in einem Zweischnellenextruder) das Polymer aufgeschmolzen und das Salzgemisch in der Polymerschmelze homogenisiert wird. Die Schmelze kann als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert werden. Das Salzgemisch kann auch direkt in das Compoundieraggregat dosiert werden.

Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Zusätze einem fertigen Granulat beizumischen und direkt auf einer Spritzgießmaschine zu verarbeiten oder vorher in einem Extruder aufzuschmelzen, zu granulieren und nach einem Trocknungsprozeß zu verarbeiten.

Die Salzgemische können auch während des Herstellprozesses des Polymeren zugegeben werden.

Dem Polymer können neben den Salzgemischen auch Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Daneben können die Produkte andere Zusätze wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Farbmittel, Füllstoffe, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten.

Beispiel 1

7 Teile Aluminiumsalz der Ethyl-methylphosphinsäure und 3 Teile Aluminiumhydroxid wurden gut gemischt. Die Mischung ist überraschenderweise bei thermischer Belastung bis 285°C stabil, darüber hinaus beginnt eine deutliche Wasserabspaltung; demgegenüber spaltet Aluminiumhydroxid bereits ab 200°C Wasser ab.

Aus der Salzmischung und Polybutylenterephthalat (PBT) wurden mit 30% Glasfasern verstärkte Compounds ohne weitere Zusätze hergestellt, Prüfkörper der Dicke 0,8 mm gespritzt und mit folgendem Ergebnis geprüft:

Konzentration	Brandklasse UL 94
20%	V2

Vergleichsweise wurde nur das Aluminiumsalz der Ethyl-methylphosphinsäure an Stelle des Salzgemisches eingesetzt. Dieser Vergleich fand unter denselben Bedingungen statt, jedoch bei einer Konzentration von 14%. Dies entspricht dem gleichen Gehalt an Aluminiumsalz der Ethyl-methylphosphinsäure einer Zusammensetzung, die 20% der oben genannten Salzmischung enthält. Im Vergleichsversuch wurde Brandklasse UL 94 V 2 nicht erreicht.

Beispiel 2

7 Teile Aluminiumsalz der Ethyl-methylphosphinsäure und 3 Teile Aluminiumphosphat wurden gut gemischt. Die Mischung ist bei thermischer Belastung bis 360°C stabil.

Aus dieser Salzmischung und PBT wurden mit 30% Glasfasern verstärkte Compounds ohne weitere Zusätze hergestellt, Prüfkörper der Dicke 0,8 mm gespritzt und mit folgendem Ergebnis geprüft:

Konzentration	Brandklasse	Bruchspannung	Bruchdehnung	E-Modul
%	UL94	N/mm ²	%	N/mm ²
20	V1	87,5	1,2	10741

Vergleichsweise wurde nur das Aluminiumsalz der Ethyl-methylphosphinsäure eingesetzt. Der Vergleich fand wieder unter denselben Bedingungen und bei einer Konzentration von 14% statt.

Konzentration	Brandklasse	Bruchspannung	Bruchdehnung	E-Modul
%	UL94	N/mm ²	%	N/mm ²
14	—	116,3	1,8	11240

Beispiel 3

7 Teile Aluminiumsalz der Ethyl-methylphosphinsäure und 3 Teile Aluminiumsalz des Methanphosphonsäuremonomethylesters wurden gut gemischt.

Aus dieser Salzmischung und PBT wurden mit 30% Glasfasern verstärkte Compounds ohne weitere Zusätze hergestellt, Prüfkörper der Dicke 0,8 mm gespritzt und mit folgendem Ergebnis geprüft.

Konzentration	Brandklasse	Bruchspannung	Bruchdehnung	E-Modul
%	UL 94	N/mm ²	%	N/mm ²
20	VO	96,1	1,2	11635

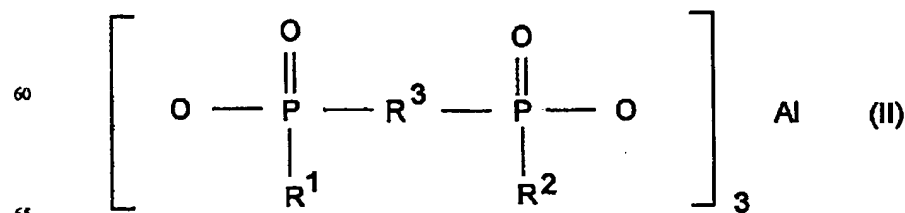
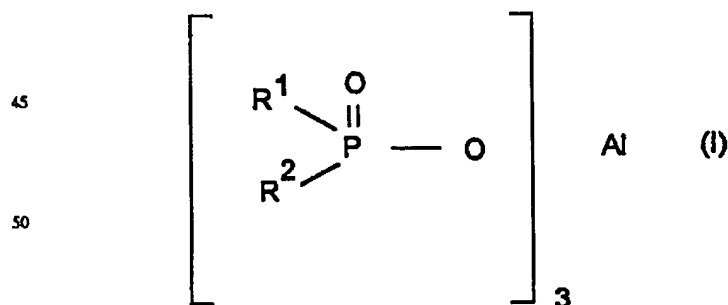
Vergleichsversuch zu Beispiel 3

Das Aluminiumsalz des Methanphosphonsäuremonomethylesters wurde eingesetzt, um mit PBT mit 30% Glasfasern verstärkte Compounds ohne weitere Zusätze herzustellen. Prüfkörper der Dicke 0,8 mm wurden gespritzt und mit folgendem Ergebnis geprüft:

Konzentration	Brandklasse	Bruchspannung	Bruchdehnung	E-Modul
%	UL94	N/mm ²	%	N/mm ²
20	—	53,7	0,6	10911

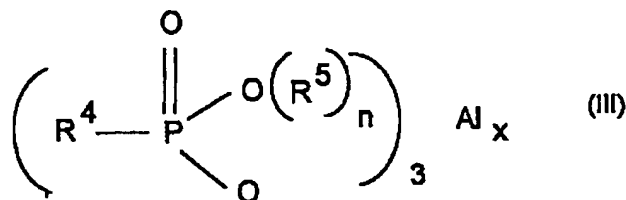
Patentansprüche

1. Flammgeschützte Polymerformmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere,



worin R¹ bzw. R² ein C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₃-Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl ist, wobei R¹ und R² auch zu einem Ring verbunden sein können, und R³

ein C₁-C₁₀-Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert-Butylen, n-Pentyl, n-Octyl, n-Dodecyl oder Phenyl ist, sowie Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumphosphat und/oder Aluminiumphosphonat der allgemeinen Formel (III) enthält,



- 15 worin R⁴ ein C₁-C₆-Alkyl ist, vorzugsweise C₁-C₃-Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl, R⁵ ein C₁-C₃-Alkyl, bevorzugt Methyl, n = 0 oder 1 und X = 1, wenn n = 1, bzw. X = 2, wenn n = 0.
2. Polymerformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, oder Polyamid enthält.
3. Polymerformmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Aluminiumsalz der Dimethylphosphinsäure, der Ethylmethylphosphinsäure, der Isopropylmethylphosphinsäure, der Methan-1,2-di(methylphosphinsäure), der Benzol-1,4-(dimethylphosphinsäure), des 1-Hydroxy-3-methyl-2,5-dihydro-1H-phosphol-1-oxids oder des 1-Hydroxy-2,5-dihydro-1H-phosphol-1-oxids enthält.
4. Polymerformmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß sie Aluminiumsalz des Methanphosphonsäuremonomethylesters, des Propanphosphonsäuremonomethylesters, der Methanphosphonsäure, der Ethanphosphonsäure oder der Propanphosphonsäure oder Gemische davon enthält.
5. Polymerformmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Aluminiumsalze 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, beträgt.
6. Polymerformmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Menge Aluminiumphosphinat 50 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von Aluminiumsalzen in der Formmasse ist.
7. Polymerformmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Glasfasern, Mineralien oder Farbmittel enthält.

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY